

研究論文

鑄鋼による超硬合金粉末の鑄ぐるみとその組織および硬さの評価

岡田 和彦,* 池 浩之,** 後藤 正治,**
麻生 節夫,** 小松 芳成**

Study on Microstructure and Hardness of Hard Alloy Powder Layer
Inserted by Molten Cast Steel

Kazuhiko OKADA†, Hiroyuki IKE††, Shoji GOTO†††
Setsuo ASO††† and Yoshinari KOMATSU†††

Abstract

In order to improve wear resistance of cast steel, hard alloy powder layer was inserted by molten cast steel at 1843K. The vertical cross-section of the inserted layer was examined on the microstructure and the hardness. The results obtained are as follows. Sound inserted layer of 3 mm in thickness was confirmed to be formed without any defects on the surface of cast steel. A reaction layer with some lump shaped particles was formed in the interface between the inserted layer and the mother metal (cast steel). The lump shaped particles were identified to be Fe_3W_3C phase which had a cubic structure with a lattice constant of $11.1094 \times 10^{-8} \text{cm}$. The particles were considered to be formed by a reaction between the Co bond phase dissolving WC in hard alloy powder and the molten iron dissolving low concentration of C in molten steel. The hardness of cast steel was about Hv300, while the inserted layer exhibited high hardness of Hv600 to 800. Especially, the reaction layer showed peak hardness of Hv1800, but the layer was not brittle. The toughness of the reaction layer was considered to be due to a mixed structure of tough bainite and retained austenite around the hard Fe_3W_3C particles. The present method using the inserted hard alloy powder layer is therefore to be very effective one for local hard facing of cast steel.

Key Words: insert, surface hardening, cast steel, tungsten carbide, X-ray diffraction, hard alloy, Fe_3W_3C

1. 緒言

金属材料の表面改質法の一つとして鑄ぐるみ法が知られている¹⁻⁹⁾。これは液体金属溶湯をそれとは異なる優れた機能性を有する固体物質上に注湯し、凝固により一体化して表面に優れた機能性を付与する金属基複合部材の製造方法⁷⁻⁹⁾である。この方法では固体物質とそれを鑄ぐるむ液体金属とのぬれ性や反応性などの関係から、それらの間に完全な結合状態が生じずボイドや空隙などが発生したり、固液界面で強い反応が生じて弱い弱な層を形成し固体物質がはく離することも報告されている⁹⁾。すなわち固液界面における反応性が鑄ぐるみ部材の性質を大きく左右することになる。

著者らは¹⁾、これまでにきわめて硬質な超硬合金粉末層を鉄

系溶湯で鑄ぐるみ、安価で鉄鑄物に比較して耐摩耗性が飛躍的に向上した耐摩耗性鑄ぐるみ部材の開発に関する研究を行っている。その中で超硬合金粉末を鑄ぐるんだ鑄鋼材は、超硬合金の硬さと鑄鋼母材の延性や韌性を合わせ持った衝撃に強い耐摩耗複合材料として期待されている¹⁰⁾。この鑄ぐるみ鑄鋼材では超硬合金粉末層と鑄鋼母材間に反応生成層が生じ、かつ同層内には矩形状の粒子が晶出することが知られている¹⁰⁾。このことは、超硬合金粉末鑄ぐるみ鑄鋼部材の実用化においてきわめて重要なことである。そこで本研究では、超硬合金粉末鑄ぐるみ鑄鋼部材に発生した反応生成層に関する知見を得るために、同部材の組織、硬さおよび構成成分元素の拡散状況について調べ、かつ矩形状の粒子の同定を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材

実験に用いた超硬合金粉末 (Hard alloy (G2)) は WC-6mass%Co の化学組成からなり、-270mesh の粒径を有するものである。これを WC 粉末と略記する。この粉末にポリ酢酸ビニルを少量添加した後、メタノールに溶かしてスラリー状にしたものを Figure 1 に示す鑄型下面に約 3 mm の厚さで平滑に塗布し、十分に乾燥をさせた。鑄型は 4 種類の大きさの試験片が同時に得られるようになっており、試験片の寸法は底面を $50 \times 50 \text{mm}$ とし、高さを 40mm から 100mm まで 4 段階に変えることで塗布した WC 粉末と鑄込んだ溶湯の容積比

平成14年1月30日受付

*自動車鑄物株式会社 商品開発センター
〒300-0015 茨城県土浦市北神立町4-2

**岩手県工業技術センター 企画情報部
〒020-0852 盛岡市飯岡新田3-35-2

***秋田大学工学資源学部材料工学科
〒010-8502 秋田市手形学園町1-1

†Automobile Foundry Co., Ltd., 4-2 Kitakandatsu-machi Tsuchiura city 300-0015 Ibaraki prefecture Japan

††Iwate Prefectural Industrial Research Institute 3-35-2 Iikashinden Morioka city 020-0852 Iwate prefecture Japan

†††Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, 1-1 Tegata Gakuenncho Akita city 010-8502 Akita prefecture Japan

(Capacity Rate:CR=(塗布 WC 粉末/溶湯体積) \times 100%) を変化させた。本実験では塗布厚さを約 3 mm としたので、CR 値は試験片高さ 100, 66, 50, 40mm に対してそれぞれ 3, 4.5, 6, 7.5% に相当する。鑄鋼溶湯は、C:0.35, Si:0.45, Mn:1.30 mass% の組成になるように鋼屑、黒鉛粉、Fe-Si 合金および Fe-Mn 合金を配合し、100kg を高周波誘導電気炉で溶製した。この溶湯を上述の鑄型に 1843K で注湯して試験片を得た。試験片は WC 粉末を塗布した面に対して垂直に切断し、その断面を研磨して組織観察、硬さ測定、X 線分析および EPMA による成分元素の分布状況を調査した。なお、EPMA 分析装置には島津製作所製 EPMA-8705 を用いた。測定条件は加速電圧 15kv, 照射電流 20nA とし、分析に使用した元素の特性 X 線は W では $L\alpha$ 線, Fe および C では $K\alpha$ 線とした。

2. 2 X 線分析

次章で示すように、WC 粉末鑄ぐるみ層と鑄鋼母材の界面には 150~200 μ m の幅を有する反応生成層が生じ、かつ同層内には粗大な矩形形状の粒子の存在が認められた。この矩形形状の粒子を同定するために以下の方法で微小領域 X 線回折を行った。

分析試料は炭素などによる汚染を防止するために、試験片表面をエミリー紙で #1200 まで研磨後アルミナ粒子でバフ研磨し、ダイヤモンド粒子によるバフ研磨を経てさらに流水によるバフ研磨を施し、その後直ちにドライヤーで熱風乾燥した。また反応生成層を中心として Mo 製の単孔メッシュ (ϕ 300 μ m) を貼り付け、基地である WC および鑄鋼中の Fe の影響を極力低減するように心がけた。微小領域 X 線回折装置には理学電機社製 RINT-Rapid を用いた。ただし、使用 X 線には $CuK\alpha$ 線を用い、管電圧 40kv, 管電流 36mA とし、平行ビームを用い FT 法で測定した。X 線ビーム直径は約 100 μ m である。なお、検出器にはイメージングプレートコリメーター (ϕ 100 μ m) を用いた。

3. 実験結果

3. 1 鑄ぐるみ層の形成状況

Figure 2 に鑄ぐるみによって得られた試験片断面における鑄ぐるみ層部近傍のマクロ組織の一例を示す。試験片表面部に

鑄ぐるみ層が形成していることが確認できる。また鑄ぐるみ層は塗布した WC 粉末の粒子形状をとどめておらず、マクロ的には均質でなめらかな層を形成している。しかし、後述するようにこの部分はミクロ的には WC 粒子、Co 結合相、鑄鋼からなっている。本実験で行った CR=3, 4.5, 6, 7.5% のすべての条件において、Figure 2 と同様にマクロ的には均質で健全な鑄ぐるみ層が得られることが明らかとなった。また Figure 3 に鑄ぐるみ層と鑄鋼母材との界面における拡大組織写真を示す。同界面には白色の矩形形状の粗大粒子を含む反応生成層が生じていることが認められる。

3. 2 硬さ分布と組織

Figure 4 に CR 値の異なる各試験片における鑄ぐるみ層から鑄鋼母材にかけてのピッカース硬さ分布を示す。いずれの場合においても、鑄鋼母材の硬さが Hv300 程度であるのに対し

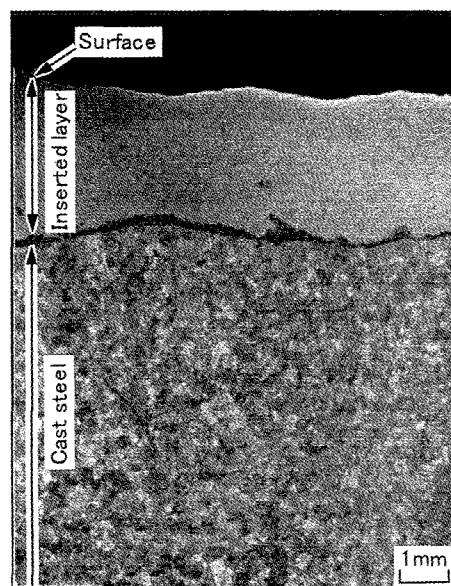


Figure 2 Typical macrostructure of the specimen of CR=3%.

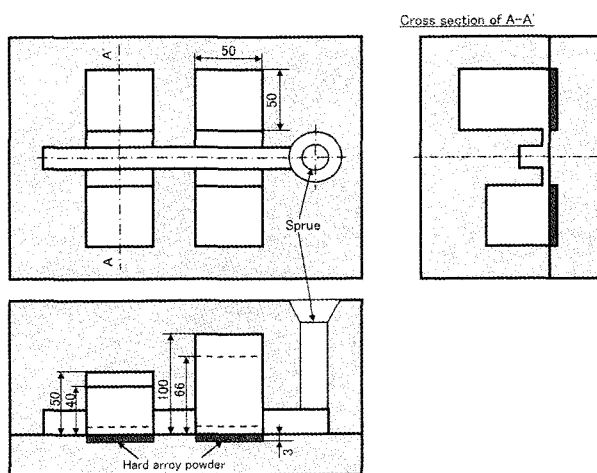


Figure 1 Mold for hard facing of cast steel.

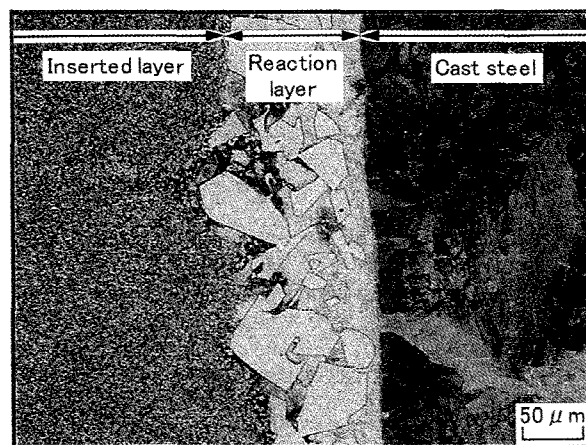


Figure 3 Typical microstructure of bonding region in the specimen of CR=3%.

鋳ぐるみ層部の硬さは約 Hv800と高く、鋳ぐるみによる表面硬さの改善が明瞭に現れている。ここで鋳ぐるみ層部の硬さ分布に対する CR 値の明確な違いは見られないようである。すなわち、このことは CR 値が7.5%以下であれば健全な鋳ぐるみ層の形成が可能であることを意味している。なお、いずれの場合にも鋳ぐるみ層と鋳鋼母材の界面には硬さが最大で Hv1800にも達する鋭いピークが見られる。これは前節の Figure 3 で見られた、反応生成層内に晶出した矩形状の粗大粒子によるものである。すなわち同粒子は WC 粒子よりも高硬度であることが推察される。

Figure 5 に反応生成層部における成分元素の分布状況を CR=4.5% の場合について EPMA 観察した結果を示す。図より Co が鋳ぐるみ層側から反応生成層と鋳鋼母材の界面まで拡散しているとともに、Fe が鋳鋼母材側から鋳ぐるみ層内部まで拡散していることがわかる。このような成分元素の相互拡散が健全な鋳ぐるみ層の形成に大きく寄与しているものと推察される。一方、反応生成層内に見られる矩形状の粗大粒子は W と Fe の特性 X 線強度が強く検出されており、これらの元素で構成されていることが推察される。

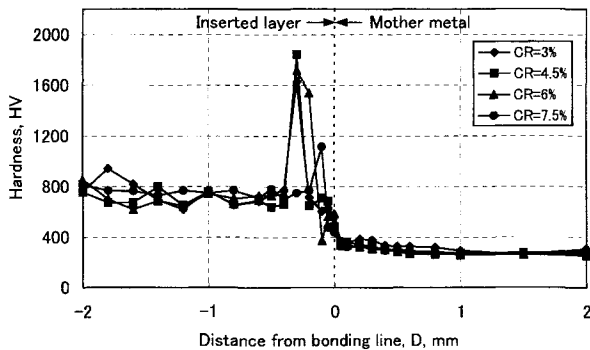


Figure 4 Vickers hardness of inserted layer and mother metal in the specimens of CR=3, 4.5, 6 and 7.5%.

3.3 矩形状粗大粒子の同定

前節で述べたように、矩形状の粗大粒子を含む反応生成層はきわめて高い硬さを示すことがわかった。Figure 6 にこれらの矩形状の粗大粒子を村上試薬によって腐食した組織を示す。矩形状の粗大粒子の部分のみが強く食刻されていることから、同粒子は WC 粒子とは異なる何らかの炭化物相¹¹⁾であることが推察される。そこで EPMA 分析および微小領域 X 線回折により矩形状の粗大粒子の同定を行った。

まず最初に W, Fe および C の定性分析を行った。分析では矩形状粒子、WC 粒子および標準試料として金属タングステン (W)、金属鉄 (Fe)、グラファイトカーボン (C) について特性 X 線強度を求めた。Table 1 に 3 個の矩形状粒子、2 個の WC 粒子および各標準試料の特性 X 線強度を示す。金属元素として W および Fe、さらに C が検出されていることより、矩形状粒子は W-Fe 系炭化物であることが示唆される。次に W および Fe の組成比をそれらの標準試料との相対強度比を基準に定量補正計算 (ZAF 補正) して Table 2 にまとめた。

この結果より、これらの矩形状粒子の金属元素の組成比は 74W-25Fe (mass%, 原子比: W/Fe=47/53) であることが明らかとなった。したがって、この矩形状粒子の金属成分の組成比から推定される Fe-W 系炭化物は $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ もしくは $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ であると考えられる¹²⁾。そこで WC 粒子を基準試料として、矩形状粒子がどちらの炭化物に近い確認するため、C の半定量分析を行った。WC 粒子中の C 濃度は 6.13mass% であり、この濃度に対して C の X 線強度は Table 1 より約 1200cps である。一方、矩形状粒子の C の X 線強度は約 345cps である。これより矩形状粒子の C 濃度は $6.13 \times 345 / 1200 = 1.76\text{mass}\%$ となる。これに対して、 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ と仮定した場合の C 濃度は $12 / (183.85 \times 3 + 55.85 \times 3 + 12) = 1.64\text{mass}\%$ 、 $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ と仮定すれば同様に計算して 0.83mass% となる。以上の結果より、矩形状粒子は $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ に近い組成を有するものと推測される。そこでこの結果を裏付けるために、微小領域 X 線回折法により格子面間隔値 (d 値) を測定した。

Figure 7 (a) および (b) は反応生成層を Mo 製単孔メッシュでマスキングし、2 箇所の領域を測定して得られた X 線

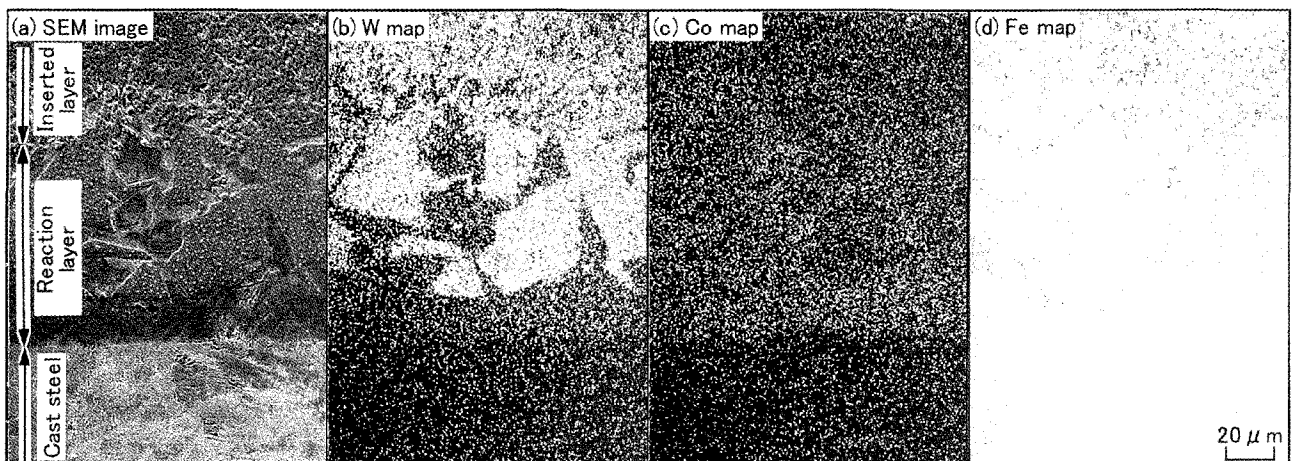


Figure 5 SEM cross-sectional image and EPMA in the specimen of CR=4.5%, which shows (a) SEM image, (b) W map, (c) Co map and (d) Fe map.

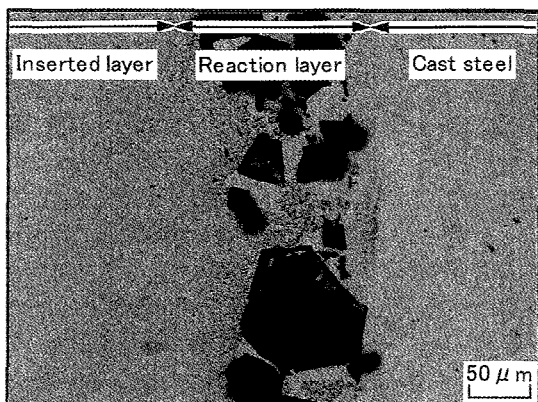


Figure 6 Microstructure of large lump shaped particles in bonding region etched by potassium ferricyanide solution.

Table 1 Intensity of characteristic X-rays of lump shaped particles, WC particles and reference materials.

		Intensity of characteristic X-rays (cps)		
		W	Fe	C
lump shaped particle	1	2219	3987	344
//	2	2244	4095	366
//	3	2260	3995	324
WC particle	1	2983	660	1214
//	2	2913	824	1164
reference material	W	3229	—	—
//	Fe	—	12468	—
//	C	—	—	18481

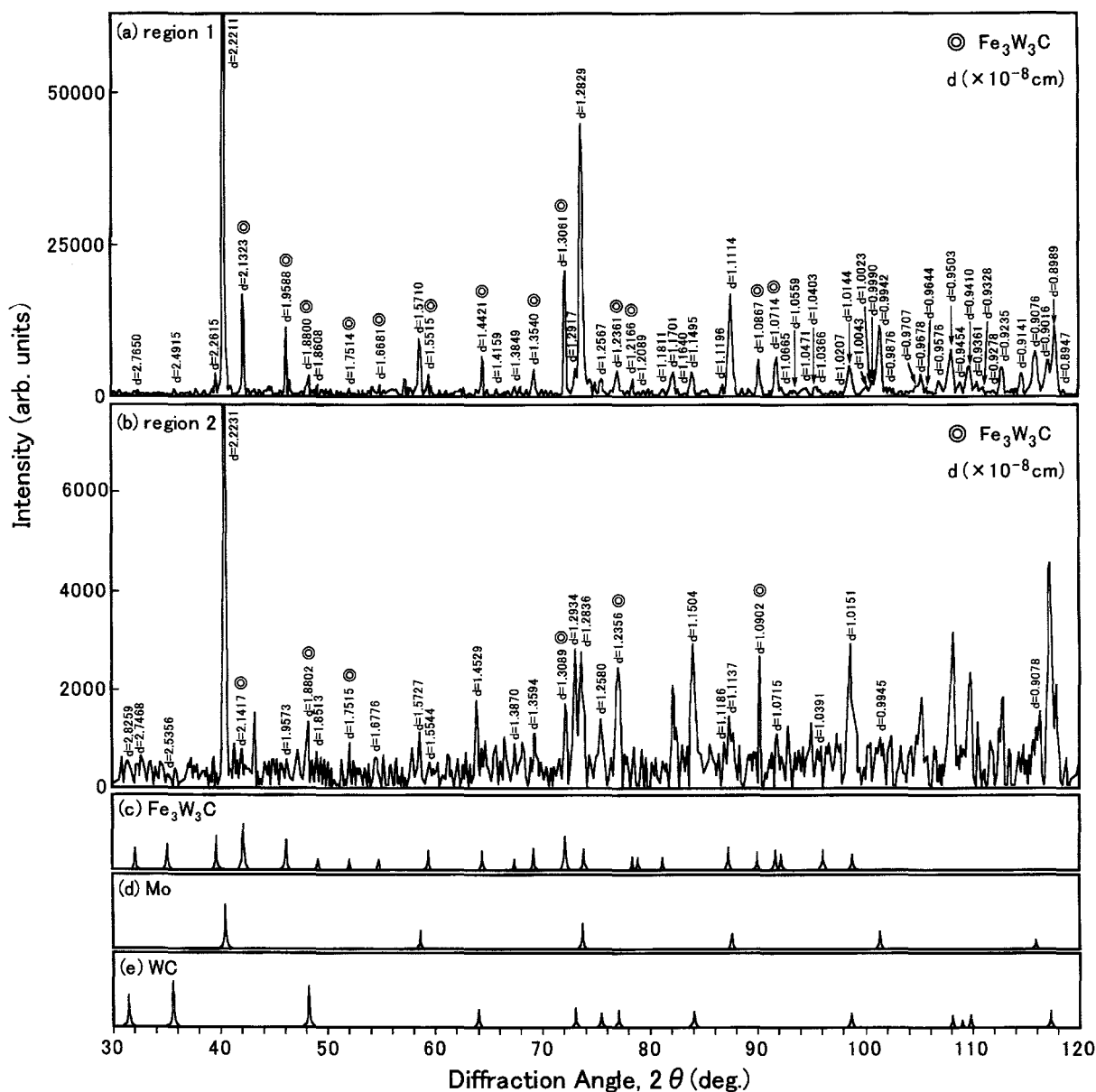


Figure 7 Microbeam X-ray diffraction peaks for (a), (b) of regions including large lump shaped particles, (c) $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$, (d) Mo and (e) WC.

Table 2 Results of quantitative analysis for lump shaped particles.

	W			Fe		
	relative ratio of characteristic X-rays	mass%	atomic%	relative ratio of characteristic X-rays	mass%	atomic%
	lump shaped particle 1	0.687	73	47	0.320	25
// 2	0.695	74	47	0.328	26	53
// 3	0.700	75	48	0.320	25	52

Table 3 Lattice spacings for region 1, 2 in reaction layer and reference materials of WC, Fe₃W₃C and Fe₆W₆C.

(×10 ⁻⁸ cm)							
WC P6m2 a=2.9062 C=2.8378 (25-1047)	Fe ₃ W ₃ C Fd3m a=11.1094	Fe ₆ W ₆ C Fd3m a=10.958	lattice plane (hkl)	Region 1	Lattice constant for Fd3m	Region 2	lattice constant for Fd3m
	2.1380	2.1000	511	2.1323	11.08	2.1417	11.13
	1.9639	1.9340	440	1.9588	11.08		
1.8840				1.8800		1.8802	
	1.8516	1.8200	442	1.8608	10.85		
	1.7566	1.7270	620	1.7514	11.08	1.7515	11.08
	1.6748	1.6460	622	1.6681	11.07		
	1.5556	1.5320	551	1.5515	11.08		
1.4540						1.4529	
	1.4463	1.4260	553	1.4421	11.08		
	1.3572	1.3380	733	1.3540	11.08		
	1.3093	1.2900	822	1.3061	11.08	1.3080	11.10
1.2940				1.2917		1.2934	
1.2360				1.2361		1.2356	
	1.2194	1.2020	911	1.2166	11.08		
1.1510				1.1495		1.1504	
	1.0894	1.0740	862	1.0867	11.08	1.0902	11.12
	1.0740	1.0590	773	1.0714	11.08		

回折チャートである。図中には各回折ピーク上に測定した格子面間隔値を示しており、比較のために(c), (d), (e)に基準となる Fe₃W₃C, Mo, WC の回折ピーク位置を併記した。ちなみに Mo の回折ピーク位置を示したのは、Mo 製単孔メッシュが回折強度に影響を及ぼすと想定されたからである。Table 3 にこのようにして測定した領域および可能性のある物質の格子面間隔値を示す。測定した領域では WC (ASTM カード番号 25-1047) の回折ピークが認められ、WC の各結晶面の格子面間隔値との差は最大で 0.004 × 10⁻⁸ cm であった。したがって測定された矩形形状粒子の格子面間隔値も 0.01 × 10⁻⁸ cm 程度の誤差で判別されるものと考えられる。そこで上述した EPMA 分析の結果を参考にして回折ピークから可能性のある化合物を検索した結果、Fe₃W₃C (41-1351) と Fe₆W₆C (23-1127) が選別された。両炭化物は立方晶であるが、格子定数の差が 0.151 × 10⁻⁸ cm であるために区別は可能であると考えられる。そこで測定された領域の格子面間隔値の中から矩形形状粒子相と考えられる回折ピークを選択し、それぞれについて立方晶 (Fd3m) としての格子定数を計算した。その結果、Table 3 に示すように矩形形状粒子の格子定数は約 11.08 × 10⁻⁸ cm となり、Fe₃W₃C (立方晶) の格子定数 11.1094 × 10⁻⁸ cm に近い値を有すること

が判明した。ちなみに、類似の格子定数を有する化合物として、Fe-W 金属間化合物の Fe₃W₃ (42-1209) および Fe-W-B 化合物の FeWB (23-307) が挙げられるが、回折ピーク位置が合致しなかった。

4. 考察

4.1 鋳ぐるみ材における反応生成層の適合性

前章で示したように、本実験における WC 粉末鋳ぐるみ層と鋳鋼母材の界面には矩形形状粒子を含む硬質な反応生成層が生じることがわかった。このような反応生成層は硬質な単一層からなり、ぜい弱なために微小な応力負荷や熱衝撃などによってクラックを発生し、鋳ぐるみ層のはく離を生ずることが多い。ところが本実験の場合、反応生成層はピッカース硬さが Hv1800 ときわめて高い値を示すにもかかわらず、鋳ぐるみ後の急冷によってもクラックやはく離などが生じなかった。このことは次のように説明できる。

Figure 8 に反応生成層領域における SEM 拡大組織写真を示す。矩形形状粗大粒子のまわりの組織は韌性のあるベーナイトと一部マルテンサイト化した残留オーステナイトからなっていることがわかる。すなわち矩形形状粗大粒子自体がたとえ硬く脆いものであっても、それをとり囲んでいる韌性のある組織が反応生成層全体の韌性を補っているものと考えられる。さらにこの組織は WC 粉末層および鋳鋼母材に対しても密接に一体化しており、両者の結合性向上に大きく寄与しているものと推察される。

4.2 矩形形状粗大粒子の生成条件

本実験結果より、WC 粉末を鋳鋼溶湯で鋳ぐるんだ場合には反応生成層が生じ、その中に矩形形状の粗大粒子が晶出することがわかった。一方著者らは、WC 粉末を鋳鉄溶湯で鋳ぐるんだ場合にはこれらの矩形形状粗大粒子は全く晶出しないことを報告している^{2,3)}。この違いについて次に考察する。

一般に Fe-W-C 系合金は含有する成分組成の違いによって、M₃C, M₂₃C₆, M₇C₃ (ここで M は金属元素を示す) などの種々の炭化物を晶出することが知られている^{13,14)}。これらの炭化物の組成範囲を示す Fe-W-C 三元系状態図¹²⁾ の一例として、

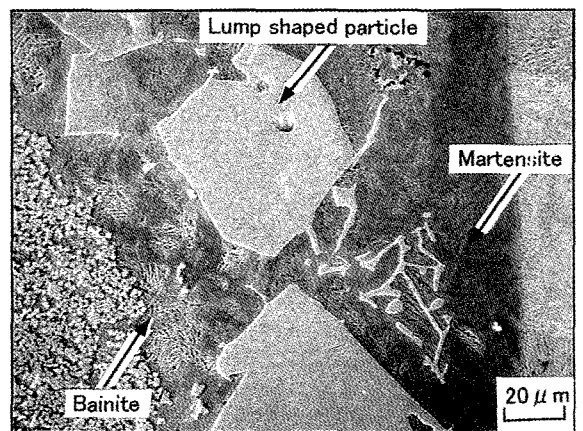
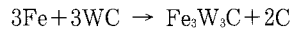


Figure 8 Typical SEM image of reaction layer in the specimen of CR = 3%.

973K の場合のものを Figure 9 に示す。この中で Fe_3W_3C 相は非常にせまい組成範囲に位置しており、W が少なすぎたり、C が多すぎたりすると晶出しないことがわかる。ところで、超硬合金粉末は WC 粒子とそれらを結合する Co 相からなっている。また Co 結合相中には WC が固溶している。したがって WC 粉末を C の少ない鑄鋼溶湯や C の多い鑄鉄溶湯で鑄ぐるむ場合には、これらの溶湯が WC を固溶した Co 結合相と溶融相互拡散して反応するものと考えられる。鑄鋼溶湯および鑄鉄溶湯中の C 濃度はそれぞれ 0.35mass%、3.84mass% である。鑄鉄溶湯中の C 濃度は鑄鋼溶湯中のそれに比べて 10 倍以上高い。すなわち Co 結合相中に固溶した WC は C 濃度の少ない鑄鋼溶湯と反応して Fe_3W_3C 相を晶出するものの、C 濃度の多い鑄鉄溶湯と反応してもその反応生成層の組成が Fe_3W_3C 組成から C 量の高い領域に大きく偏移するために、 Fe_3W_3C を含む炭化物相を晶出しないと推察される。

本実験のように WC 粉末を鑄鋼溶湯で鑄ぐるんだ場合、超硬合金中の WC 粒子も鑄鋼溶湯と直接反応して WC 粒子自体も鑄鋼溶湯に固溶することも考えられるが、WC の融点が Co 結合相の場合にくらべてはるかに高いのでこの効果はきわめて小さいものと思われる。ところで超硬合金中の結合相である Co に固溶した WC が鑄鋼溶湯と反応して Fe_3W_3C 相が生成するためには次の反応が考えられる。



したがって反応後には余剰の C が生ずることになる。これらの余剰 C の一部は C 濃度の少ない鑄鋼母相へ拡散してゆくものと思われるが、大部分の C は Fe_3W_3C 相周辺のペーナイトや残留オーステナイト組織の形成に寄与しているものと推察される。ちなみに、C 濃度の多い鑄鉄溶湯で鑄ぐるんだ場合には常に余剰 C が存在するために片状黒鉛粒子として晶出することが報告されている^{2,3)}。

5. 結言

超硬合金粉末を鑄型に 3mm の厚さで塗布し、数種の溶湯容積比からなる鑄鋼溶湯で鑄ぐるみ複合化した。得られた試験片の組織、硬さ、EPMA 分析および X 線回折を行った結果、次の結論が得られた。

- (1) いずれの溶湯容積比においても、鑄ぐるみ層は塗布した粉末の形状をとどめておらず、均質で健全な層を形成する。これには超硬合金中の WC を固溶した Co 結合相と鑄鋼溶湯中の Fe 元素の相互拡散が大きく寄与しているものと推察される。
- (2) 鑄ぐるみ層と鑄鋼母材との界面には矩形形状の粗大粒子を含む反応生成層が生じる。矩形形状の粗大粒子は立方晶であり、その格子定数は約 $11.08 \times 10^{-8} \text{cm}$ であった。この値は Fe_3W_3C (立方晶) の格子定数 $11.1094 \times 10^{-8} \text{cm}$ にきわめて近い値を有していることが判明した。
- (3) 反応生成層部は硬質の Fe_3W_3C 粒子が存在するために Hv 1800 のきわめて高い硬さを示すが、ぜい弱ではない。これは Fe_3W_3C 粒子のまわりの組織が靱性のあるペーナイトと一部マルテンサイト化した残留オーステナイトからなっていることによると推察された。
- (4) 鑄鋼母材の硬さが Hv300 程度であるのに対し、鑄ぐるみ層の硬さは Hv600~800 と高く、鑄ぐるみによる表面硬さの改善が明瞭に現れている。
- (5) 超硬合金粉末を鑄鋼溶湯で鑄ぐるむと Fe_3W_3C 粒子が晶出するのに対し鑄鉄溶湯で鑄ぐるむと晶出しない理由として、鑄鉄溶湯中の C 濃度が鑄鋼溶湯の場合よりも約 10 倍も高いことに起因すると推察される。
- (6) 以上のことにより、超硬合金粉末を用いた鑄ぐるみ法は鑄鋼の局部表面硬化にきわめて有効である。

文 献

- 1) 岡田和彦, 出津新也, 後藤正治, 麻生節夫, 小松芳成: 消失模型法を用いた球状黒鉛鑄鉄による超硬合金粒子粉末の鑄ぐるみ, 鑄造工学73 (2001) 493~498.
- 2) 麻生節夫, 中西 誠, 後藤正治, 池 浩之, 勝負澤善行: WC 粉末による鑄鉄の表面硬化, 鑄造工学73 (2001) 155~160.
- 3) 麻生節夫, 後藤正治, 池 浩之, 勝負澤善行, 小西英二, 小西信夫: 27mass%Cr 白鑄鉄による超硬合金の鑄ぐるみと組織評価, 鑄造工学70 (1998) 878~883.
- 4) 渡辺貞四郎: 金属被覆鑄造法, 鑄物55 (1983) 381~387.
- 5) 小林 武, 佐治智之: 凝固過程で放出される熱を利用した鑄鉄の直接表面硬化処理に関する研究, 鑄物61 (1989) 717

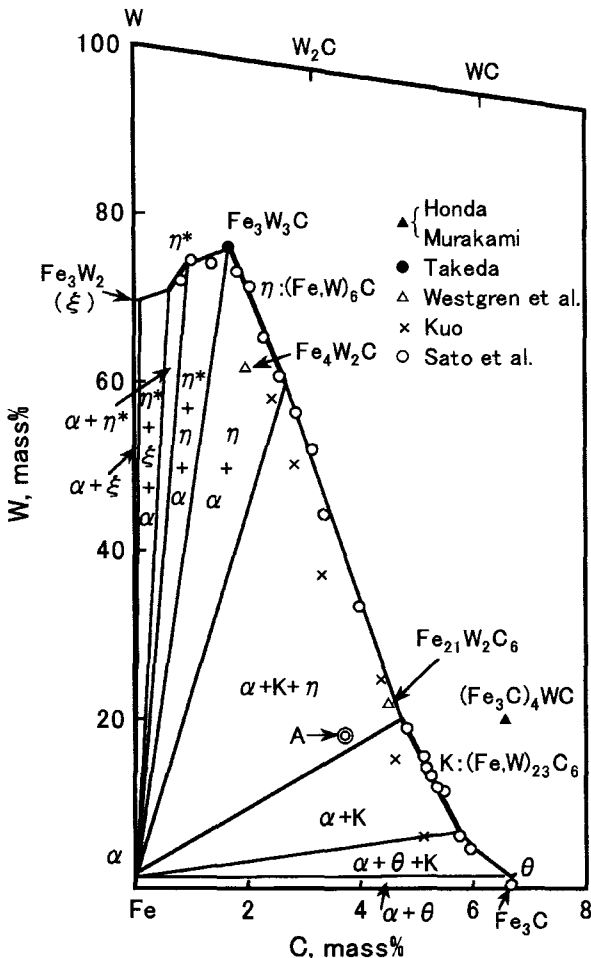


Figure 9 Phase diagram for tungsten steel iso-thermally transformed at 973 K (Ref. 12).

- ~723。
- 6) 劉 耀輝, 何 鎮明, 陳 彤, 中江秀雄: WC-W₂C 粒子により表面複合化したマンガン鋼の耐摩耗性, 鋳物67 (1995) 271~276。
 - 7) 田辺重則, 中村公生, 広富嗣雄, 市之瀬弘之, 道浦吉貞, 喜多川真好: フェロクロム粉と低融点 Ni 基合金粉による鋳鉄の表面被覆法, 鋳物67 (1995) 77~81。
 - 8) 田辺重則, 中村公生, 寺沢直恭, 市之瀬弘之, 道浦吉貞, 喜多川真好: フェロクロム粉と低融点 Ni 基合金粉による鋳鉄の表面被覆層の性質, 鋳造工学68 (1996) 113~117。
 - 9) 田辺重則, 吉川公庸, 新居宣宏, 中村公生, 道浦吉貞, 喜多川真好: 低融点 Ni 合金粉を混合したニッケルおよび SUS 系粉による鋳鉄の表面被覆層の性質, 鋳造工学69 (1997) 670~674。
 - 10) K. Okada, S. Idetsu, S. Goto, S. Aso and Y. Komatsu: Surface Hardening of Some Cast Irons with Inserted Hard Alloy Particles, Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour., 10 (2002) 93~98。
 - 11) 大澤興美, 武田修三: 鉄-タングステン系合金及其の炭化物の X 線的研究, 金属の研究 8 (1931) 181~196。
 - 12) 佐藤知雄, 西沢泰二, 大橋正昭: 鉄鋼中の炭化物の電解分離による研究 (第 8 報) タングステン鋼中の炭化物について, 日本金属学会誌21 (1957) 662~665。
 - 13) 佐藤知雄編: IV. 基本特殊鋼の顕微鏡組織, 6. 鉄-タングステン-炭素系 (その 2), 鉄鋼の顕微鏡写真と解説 (丸善) (1963) 96。
 - 14) 鈴木 寿, 山本孝春, 川勝一郎: WC-10%Fe および WC-10% (Fe-Co) 超硬合金の性質と炭素量との関係, 粉体および粉末冶金14 (1968) 86。